



#1  
R-14-01

1745

A34350 PCT USA - 072849.0116

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Lee et al.  
Serial No. : 09/857,762 Group Art Unit: 1745  
Filed : June 8, 2001  
For : SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERY AND  
POROUS FILM MADE OF POLYOLEFIN BLEND  
AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States  
Postal Service as first class mail in an envelope addressed to:  
Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on:

September 5, 2001

Date of Deposit

Ronald B. Hildreth

Attorney Name

19,498

PTO Reg. No.

September 5, 2001

Date of Signature

Signature

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

A claim for priority is hereby made under the provisions of 35 U.S.C. § 119 for the  
above-identified PCT application based upon Korean application 1998/53667 filed December 8,  
1998, and International Application PCT/KR99/00750 filed December 8, 1999.

Respectfully submitted,

Ronald B. Hildreth

Patent Office Reg. No. 19,498

(212) 408-2544

Attorney for Applicants

Baker Botts L.L.P.  
30 Rockefeller Plaza  
New York NY 10112

NY02:345163.1

RECEIVED  
SEP 13 2001  
TC 1745



PCT/KR99/00750

RO/77 0.6.02 2000

E3U ✓

# 대한민국 특허청

## KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

REC'D 29 FEB 2000

WIPO PCT

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 1998년 제 53667 호  
Application Number

출원년월일 : 1998년 12월 08일  
Date of Application

출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s)

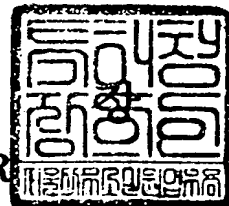
**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2000 년 01 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 특허출원서

【출원번호】 98-053667

【출원일자】 1998/12/08

【발명의 국문명칭】 폴리올레핀 블렌드로 제조된 통기성 필름과 그의 제조 방법 및  
2차 전지의 격리막

【발명의 영문명칭】 SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERY AND POROUS FILM MADE OF  
POLYOLEFIN BLEND AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME

### 【출원인】

【국문명칭】 주식회사 엘지화학

【영문명칭】 LG CHEMICAL LTD.

【대표자】 성재갑

【출원인코드】 12500419

【출원인구분】 국내상법상법인

【우편번호】 150-010

【주소】 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지

【국적】 KR

### 【대리인】

【성명】 김성기

【대리인코드】 A384

【전화번호】 02-3458-0800

【우편번호】 135-080

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 825-33

### 【대리인】

【성명】 송병욱

【대리인코드】 G082

【전화번호】 02-3458-0800

【우편번호】 135-080

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 825-33

### 【발명자】

【국문성명】 안병인

【영문성명】 AHN, Byeong In

【주민등록번호】 700325-1227011

【우편번호】 305-340

【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 386-1 럭키 기숙사 406

【국적】 KR

### 【발명자】

【국문성명】 김명만

【영문성명】 KIM, Myung-man

【주민등록번호】 690112-1530329

【우편번호】 302-150

【주소】 대전광역시 서구 민년동 상록수 아파트 108-1408

【국적】 KR

**【발명자】**

**【국문성명】** 이상영

**【영문성명】** LEE, Sang-Young

**【주민등록번호】** 681215-1079318

**【우편번호】** 305-340

**【주소】** 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지화학 사택 5동 105호

**【국적】** KR

**【발명자】**

**【국문성명】** 송헌식

**【영문성명】** SONG, Heon-Sik

**【주민등록번호】** 570722-1036718

**【우편번호】** 305-340

**【주소】** 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지화학 아파트 9-502

**【국적】** KR

**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

김성기 (인)

대리인

송병옥 (인)

**【수신처】** 특허청장 귀하

**【수수료】**

**【기본출원료】** 20 면 29,000 원

**【가산출원료】** 3 면 3,000 원

**【우선권주장료】** 0 건 0 원

**【심사청구료】** 0 항 0 원

**【합계】** 32,000 원

**【첨부서류】** 1. 요약서, 명세서(및 도면) 각 1통

2. 출원서 부분, 요약서, 명세서(및 도면)을 포함하는 FD부분 1통

3. 위임장

(원문은 동일자 특허출원 원서번호 제(1)호에 첨부 원용)

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 전해액에 대한 젖음성, 돌자강도 및 폐쇄(shut down) 특성이 우수한 폴리올레핀 블렌드로부터 제조되는 통기성 필름과 그 제조 방법 및 2 차 전지의 격리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은 이를 위하여 2 종 이상의 폴리올레핀들을 함유하여 혼련된 혼합 블렌드를 T-다이 압출기를 사용하거나 또는 필름 블로잉하여 필름 성형을 한 후, 성형된 필름을 아닐링하고 연신하여 통기성 필름을 제조하며, 상기 필름에 기공이 생성되기 전 또는 기공이 생성된 후 전리 방사선을 조사하는 표면 처리를 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 통기성 필름과 그의 제조 방법을 제공한다.

또한 이 통기성 필름을 격리막으로 적용한 2 차 전지, 특히 리튬 이온 2차 전지 또는 알카리 2 차 전지는 큰 전류가 외부에서 유입되어도 격리막의 돌자강도, 폐쇄(shut down) 특성 및 melt integrity 가 우수하여 안전하며, 전지 조립시 격리막의 전해액에 대한 젖음성이 우수하여 높은 생산성을 확보할 수 있으며, 격리막의 얇은 막 두께와 높은 기계적 강도에 의해 고밀도 충전이 가능하다.

## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

폴리올레핀 블렌드로 제조된 통기성 필름과 그의 제조 방법 및 2 차 전지의 격리막

### 【발명의 상세한 설명】

### 【발명의 목적】

### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

#### [산업상 이용분야]

본 발명은 폴리올레핀 블렌드로 제조된 통기성 필름과 그의 제조 방법 및 2 차 전지의 격리막(separator)에 관한 것이다.

#### [종래 기술]

전지용 격리막은 기본적으로 양극과 음극을 격리하고, 그 두 극이 용융접합에 의한 단락을 방지하는 동시에 전해질 또는 이온을 통과시키는 역할을 한다.

이러한 전지용 격리막은 재질 자체로는 전기에너지에 영향을 주지 않는 불활성이지만, 물리적 성질은 전지의 성능 및 안전성에 큰 영향을 준다. 전지분야에서는 전지의 화학계 및 종류에 따라서 여러 가지 다양한 격리막이 사용되고 있지만, 특히 리튬 2차 전지에서는 지금까지 다른 종류의 전지에서 사용되던 격리막과는 다른 특성의 격리막이 요구되기 때문에 최근에 다양한 연구가 진행되고 있다.

전지용 격리막에서 요구되는 기본적인 특성은 양극과 음극의 격리, 전해질 또는 이온의 통과를 용이하게 하기 위한 낮은 전기 저항, 전해액에 대한 우수한 젖

음성, 전지 조립 및 사용시 요구되는 기계적 강도 그리고 고밀도 충진을 위한 막 두께의 감소 등이 있다.

특히 격리막의 전해액에 대한 젖음성(wettability)은 전지 조립시의 생산성에 직접적으로 큰 영향을 준다. 젤리 롤(jelly roll)을 제조한 후에 전해액을 투입하는데 이때 격리막에 전해액이 스며들 때까지 기다려야 하기 때문이다. 따라서 소수성인 격리막에 친수성을 부여하여 전해액의 침투속도를 높이는 것은 전지 분야에서는 중요한 과제이다.

상기 기본 특성 이외에도 전지 조립시 격리막이 표면이 거친 양극이나 음극과 직접적인 접촉을 하고, 실제 전지를 사용할 때에 충방전이 반복되면서 전지의 내부에서 덴드라이트(dendrite) 등이 생성되었을 때 이 덴드라이트가 격리막에 홈집을 내어 단락이 되는 수가 있다. 이를 극복하기 위하여 격리막의 돌자강도가 우수해야 한다.

리튬 이온 2 차 전지 또는 알칼리 2 차 전지와 같은 반응성이 높은 2 차 전지에서는 격리막의 안전성이 크게 요구되는데, 이는 외부 단락과 같은 큰 전류가 갑자기 유입될 때 미세 기공이 폐쇄되어 전지 회로가 끊어지는 것을 말하는데 상기 전지용 격리막의 기본 특성 이외의 특성이다.

이러한 미세 기공 폐쇄에 기인한 전지 회로의 절단 현상을 격리막의 폐쇄(shut down) 이라고 한다. 또한 폐쇄 후 온도 상승시의 격리막의 형상 보지력(melt integrity)이 매우 중요한 인자로 작용하게 된다.

폐쇄(shut down)가 완벽하게 발생하면 그후의 잔류 전류는 영이 되지만 그렇



게 되기는 대단히 어려운 것이고, 보통 폐쇄(shut down) 개시 이후에도 온도가 어느 정도까지는 꾸준히 상승하기 때문에 폐쇄(shut down)과 동시에 온도 상승을 억제하기는 어렵다. 너무 일찍 형상을 잃어버리게 되면 전극의 직접 용융을 일으키기 때문에 위험한 상태가 된다. 그러므로 용융 온도 이상에서 막 형상을 유지하는 것은 상당히 중요하다.

이러한 폐쇄(shut down) 특성 및 형상보지력(melt integrity)과 같은 격리막의 안전성에 영향을 주는 인자는 격리막의 재질이다. 폐쇄(shut down)가 빨리 일어나는 편이 미세기공 폐쇄에 의한 온도 상승 억제가 용이하기 때문에 현재 리튬 이온 전지에서는 용융점이 낮은 폴리에틸렌을 사용하는 경우가 많지만 기계적인 물성이 나쁜 단점이 있다.

한편, 격리막의 폐쇄(shut down) 특성 외에 형상 보지력(melt integrity) 및 기계적 물성을 고려하여 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 함께 사용하는 경우도 있다.

이를 위하여 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 적층시켜 리튬이온 전지 격리막을 제조하는 방법은 유럽 특허 제715,364호, 유럽 특허 제718,901호, 유럽 특허 제723,304호, 미국 특허 제5,240,655호, 미국 특허 제5,342,695호, 미국 특허 5,472,792호, 일본 공개 특허 평4-181651호 등에 기재되어 있다. 그러나 이 방법은 막 두께를 얇게 하는데 어려움이 있고, 가공기술이 까다롭고, 폴리에틸렌층과 폴리프로필렌층 사이의 접착력이 약하여 쉽게 층간 분리가 되는 단점이 있다.

이외에 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 블렌드계를 이용하여 미세기공 막을 제조하는 방법이 미국 특허 제5,385,777호와 미국 특허 제5,480,745호에 소개되어 있

지만 이 방법은 상업화되어 있지 못하여 효용성이 부족하며, 젖음성도 상대적으로 낮다.

폴리올레핀을 이용하여 통기성 필름을 제조하는 방법은 크게 건식법과 습식법이 있으며, 이로부터 미세한 많은 기공을 형성하는데 관련된 연신 공정은 1 축법과 2 축법이 알려져 있다.

이론적 또는 실험실에서 이용될 수 있는 공정은 많으나 상업적으로 사용되는 격리막을 위한 통기성 필름은 충전제(filler) 또는 왁스(wax)와 용매를 사용하는 습식법과 용매를 사용하지 않는 건식법 등의 2 가지이다. 상대적으로 습식법이 전지용 격리막에서의 둘자 강도가 우수한 것으로 알려져 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

실제로 여러 가지 폴리올레핀들을 사용하여 통기성 필름을 제조해 보면 폴리에틸렌은 폐쇄(shut down) 개시 온도가 130 °C 정도로 우수한 반면에 기계적 강도가 열등하다. 또한 폴리프로필렌은 기계적 강도가 우수한 반면에 폐쇄(shut down) 개시 온도가 160 °C 이상이기 때문에 안전상에 문제가 있다.

따라서 본 발명에서는 상기 문제점들을 보완하여 상기 폴리올레핀들을 혼합 블렌드로 하여 통기성 필름을 제조하여 폐쇄(shut down) 특성과 기계적 강도가 우수한 통기성 필름을 제조하여 2 차 전지의 격리막으로 적용하려는 것이다.

또한 이들 폴리올레핀들이 혼합 블렌드로 되어 통기성 필름으로 제조되더라도 소수성이기 때문에 전지의 전해액에 대한 젖음성이 낮다. 따라서 본 발명에서는 통기성 필름의 표면을 처리하여 젖음성을 개선하고자 하는 것이다.

또한 통기성 필름을 제조하는 방법중 건식법이 용매를 사용하지 않아 공정이 간단하지만 상대적으로 전지용 격리막에서의 돌자강도가 열세이다. 따라서 본 발명에서는 건식법을 사용하면서도 돌기강도가 우수한 통기성 필름을 제조하려는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

##### [과제를 해결하기 위한 수단]

본 발명은 전해액에 대한 젖음성, 돌자강도 및 폐쇄(shut down) 특성이 우수한 폴리올레핀 블렌드로부터 제조되는 통기성 필름과 그 제조 방법 및 이를 2 차 전지의 격리막에 적용시키는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 블렌드로 전지용 격리막을 제조하여 폐쇄(shut down) 특성을 향상시키고, 전리 방사선을 필름의 표면에 조사하여 소수성 재질인 필름의 젖음성을 개선하고, 건식법으로 제조되는 통기성 필름의 돌자강도를 개선하는 것이다.

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여 2 종 이상의 폴리올레핀들을 함유하여 혼련된 혼합 블렌드를 T-다이 압출기를 사용하거나 또는 필름 블로잉하여 필름 성형을 한 후, 성형된 필름을 아닐링하고 연신하여 통기성 필름을 제조하며, 상기 필름에 기공이 생성되기 전 또는 기공이 생성된 후 전리 방사선을 조사하는 표면 처리를 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 통기성 필름과 그의 제조 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 통기성 필름을 리튬 이온 2 차 전

지 또는 알카리 2 차전지의 양극과 음극으로 격리하는 격리막으로 적용하는 것을 제공한다.

본 발명에서 폴리에틸렌은 저밀도폴리에틸렌(LDPE), 중밀도폴리에틸렌(LLDPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 등으로서, 용융지수가 0.05~60 g/10분 인 수지가 사용되고, 폴리프로필렌은 용융지수가 0.5~20 g/10분 인 수지를 사용한다.

본 발명의 혼합 블렌드는 높은 용융점을 지닌 폴리프로필렌과 낮은 용융점을 지닌 폴리에틸렌이 중량비로 1 : 9 ~ 9 : 1 의 혼합비를 갖는 혼합물을 포함한다. 또한 격리막의 기능을 향상시키기 위하여 첨가제를 적정량 투입할 수도 있다. 이러한 첨가제는 산화 방지제, 가소제, 난연제, 착색제, 기백제 그리고 상용화제 등이 있다.

폴리프로필렌, 폴리에틸렌 그리고 필요시 첨가되는 첨가제를 포함하는 블렌드는 이축 압출기(twin screw extruder) 또는 반바리(banbury) 혼련기 등의 적당한 혼련기를 사용하여 수행한다.

이렇게 수득된 혼합 블렌드는 T-다이 압출이나 필름 블로우잉(film blowing) 과 같은 열가소성 수지의 일반적인 필름 성형 방법을 이용하여 필름을 성형할 수 있다.

필름 성형에 특별한 제한은 없지만 가공온도는 낮을수록 좋고, draw ratio 는 보통 20 이상이며, 권취속도(tak-up speed)는 10~100 M/min 가 좋다. 여기에서 draw ratio는 권취속도를 다이에서의 레진(resin)의 선형속도로 나눈 값이다.

상기의 방법으로 얻는 필름의 결정화도와 탄성 회복율을 50 % 이상으로 증가

시키기 위하여 아닐링(annealing)을 실시한다. 아닐링은 필름을 가열된 금속판에 접촉시키는 방법, 오븐 내부나 외부에서 필름을 롤에서부터 풀어내면서 오븐에서 가열하는 방법 또는 적외선 조사에 의해 가열하는 방법을 사용할 수 있고, 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 필름과 이중으로 롤에 감아서 그 롤을 오븐에서 가열하는 방법 등을 사용할 수 있다. 이때 아닐링 온도는 필름의 용융점보다 50 °C 정도 낮은 온도부터 용융점 사이의 온도로 하고 온도를 단계적으로 변화시키면서 시행할 수도 있다. 아닐링 시간은 30 초 이상이 유리하다. 아닐링 시간이 10 초 이내일 경우에는 필름의 아닐링이 충분하지 못하므로 탄성 회복율의 증가가 미미하다.

이러한 아닐링을 거쳐서 얻는 필름은 연신 공정을 거쳐서 미세 기공이 존재하는 통기성 필름으로 제조되는데 다음의 두 가지 방법을 사용할 수 있다.

첫째는 필름의 유리전이 온도에서 용점이 낮은 폴리에틸렌의 용융점보다 45 °C 낮은 온도 범위에서 원판 필름 기준으로 10~120 %로 1축 또는 2축으로 연신을 시킨 후에 온도를 상승시켜서 폴리에틸렌의 용융점 보다 45 °C 낮은 온도부터 폴리프로필렌이 용융점 사이의 온도에서 원판 필름 기준으로 50~170 % 까지 연신한다.

연신을 끝낸 후에 필름의 폴리프로필렌의 용융점보다 5 °C 이상 낮은 온도에서 열 고정을 시킨다. 이때 필름은 장력을 받은 상태로 유지되며 원판 필름 기준으로 5~100 % 까지 수축되기도 한다.

본 발명의 목적을 달성하기 위하여 상기 아닐링 공정 전 또는 후 그리고 연신 공정의 중간 또는 연신 후에 전리 방사선을 필름에 조사하여 표면 처리한다.

본 발명에서는 이온 빔을 사용하는데 이때 에너지를 가진 이온 입자는 전자,

수소, 산소, 헬륨, 불소, 네온, 아르곤, 크립톤, 공기,  $N_2O$  으로 이루어지는 군에서 1 종 이상 선택된다.

또한 반응성 가스를 주입하면서 전리 방사선을 조사시에는 그 반응성 가스는 수소, 산소, 질소, 암모니아, 일산화탄소, 이산화탄소, 사불화 탄소, 메탄,  $N_2O$  으로 이루어지는 군에서 1 종 이상 선택하여 사용한다.

전리 방사선 조사에는 이온 빔 뿐만 아니라 감마선, 플라즈마, 전자선 등이 사용될 수 있다.

상기 언급된 공정들은 최적의 물성을 갖는 격리막의 제조에 대한 전체 공정을 설명한 것이며, 원하는 최종 물성에 따라 일부 단계를 생략하거나 추가 공정을 부가할 수 있다. 이와 같은 방법을 사용하여 제조된 통기성 필름을 다음의 항목에 기준하여 물성을 측정하였다.

- 1) 두께
- 2) 통기도 (air permeability) : JIS P 8117
- 3) 기공도 (porosity) : ASTM D2873
- 4) 기공 크기 (pore size) : Mercury Porosimeter
- 5) 인장강도 및 인장 탄성율 (tensile strength and tensile modulus)  
: ASTM D882
- 6) 돌파강도 (puncture strength)
- 7) 무공화 온도 (shut-down temperature)
- 8) 막과단 온도 (melt integrity temperature)

9) 젖음성 (wettability) : 1 mole 의  $\text{LiPF}_6$ 를 함유한 ethylene carbonate 와 dimethyl carbonate의 혼합액의 상대적인 비에 따른 침투 여부

이하의 실시예에 의하여 본 발명을 구체적으로 설명하며, 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 본 발명이 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예]

##### 실시예 1

용융지수가 2.0 g/10분 이고, 용융점이 164 °C 인 폴리프로필렌 70 중량% 과 용융지수가 3.0 g/10분 이고, 용융점이 128 °C 인 폴리에틸렌이 30 중량%을 포함한 블렌드를 이축 압출기에서 혼련시킨 후 T-다이가 부착된 일축압출기 및 권취장치를 이용하여 원판 필름을 제조하였다. 이때 적용된 압출온도는 200 °C, draw ratio는 132 이었다.

이렇게 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 온도 110 °C 의 조건에서 10 분동안 아닐링을 하였다.

이 필름을 롤 연신 방법으로 상온에서 원판 필름의 길이에 대하여 60 %의 연신 비율로 1축 연신시켰다.

상온 연신이 끝난 후 아닐링 롤을 이용하여 80 °C의 온도에서 원판 필름의 길이에 대하여 180 % 다시 연신시켰다.

이러한 연신이 끝난 후 100 °C로 고정된 아닐링 롤을 이용하여 장력을 부여한 상태로 2 분간 열 고정을 시킨 후 냉각하므로써 통기성 필름을 제조하였다.

이렇게 얻은 통기성 필름을  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  torr 의 진공 상태를 유지시킨 진공조

에 투입하고 이온 총으로 아르곤 이온 입자( $\text{Ar}^+$ )를 이 필름의 양면에 조사시켰다. 이때의 이온 빔 에너지는 2 keV, 이온 조사량은  $10^{18}$  ions/ $\text{cm}^2$  이었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

#### 실시예 2

실시예 1과 같은 방법으로 원판 필름을 제조하고, 이 원판 필름을 건조 오븐에서 온도 75 °C 의 조건에서 15 분동안 아닐링을 실시하였다.

이 필름을 실시예의 1과 같은 조건의 이온 조사 방법으로 표면 처리한 후 실시예 1과 같은 조건의 연신 방법으로 상온 및 고온 연신을 시켜서 통기성 필름을 얻었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

#### 실시예 3

실시예 1과 같은 방법으로 원판 필름을 제조하고, 이 원판 필름을  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  torr 의 진공 상태를 유지시킨 진공조에 투입하고 이온 총으로 아르곤 이온 입자( $\text{Ar}^+$ )를 이 필름의 양면에 조사하여 표면처리시켰다. 이때 이온 빔의 에너지는 2 keV, 이온 조사량은  $10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$  이었다.

이렇게 얻은 필름을 건조 오븐에서 실시예 2와 같은 75 °C 의 조건에서 15 분 동안 아닐링을 실시한 후 실시예 1과 같은 조건의 연신 방법으로 상온 및 고온 연신을 시켜서 통기성 필름을 얻었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

#### 실시예 4



용융지수가 2.0 g/10분 이고, 용융점이 164 °C 인 폴리프로필렌 45 중량% 과 용융지수가 1.0 g/10분 이고, 용융점이 134 °C 인 폴리에틸렌 55 중량%을 포함한 블렌드를 이축 압출기에서 혼련시킨 후 T-다이가 부착된 일축압출기 및 권취장치를 이용하여 원판 필름을 제조하였다. 이때 적용된 압출온도는 210 °C, draw ratio는 170 이었다.

이렇게 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 온도 90 °C 의 조건에서 1 분동안 아닐링을 실시하였다.

이 필름을 롤 연신 방법으로 상온에서 원판 필름의 길이에 대하여 30 %의 연신 비율로 1축 연신시켰다.

상온 연신이 끝난 후 아닐링 롤을 이용하여 100 °C의 온도에서 원판 필름의 길이에 대하여 180 % 다시 연신시켰다.

이러한 연신이 끝난 후 100 °C로 공정된 아닐링 롤을 이용하여 장력을 부여한 상태로 1 분간 열 고정을 시킨 후 다시 원판 필름의 길이에 대하여 60 %를 수축시키고 이후에 냉각하므로써 통기성 필름을 제조하였다.

이렇게 얻은 통기성 필름을  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  torr 의 진공 상태를 유지시킨 진공조에 투입하고 필름 주위에 반응성 기체로 산소( $O_2$ )를 4 ml/min의 조건으로 주입하면서 이온 총으로 수소 이온 입자( $H_2^+$ )를 이 필름의 양면에 조사하여 표면 처리를 시켰다. 이때 이온 빔의 에너지는 0.3 keV, 이온 조사량은  $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> 이었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

#### 실시예 5

실시에 4와 같은 방법으로 원판 필름을 제조하고, 이 원판 필름을 건조 오븐에서 온도 80 °C 의 조건에서 15 분동안 아닐링을 실시하였다.

이 필름을 반응성기체로서 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )를 사용하는 것 외에는 실시예의 4와 같은 조건으로 이온 조사 방법을 사용하여 표면 처리한 후 실시예 4와 같은 조건의 연신 방법으로 상온 및 고온 연신을 시켜서 통기성 필름을 얻었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

#### 실시에 6

실시에 4와 같은 방법으로 원판 필름을 제조하고, 이 원판 필름을  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  torr 의 진공 상태를 유지시킨 진공조에 투입하고 필름 주위에 반응성 기체로 산소 ( $\text{O}_2$ )를 4 ml/min의 조건으로 주입하면서 이온 총으로 수소 이온 입자( $\text{H}_2^+$ )를 이 필름의 양면에 조사하여 표면 처리를 시켰다. 이때 이온 빔의 에너지는 0.3 keV, 이온 조사량은  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 이었다.

이렇게 얻은 필름을 건조 오븐에서 실시예 4와 같은 90 °C 의 조건에서 1 분 동안 아닐링을 실시한 후 실시예 1과 같은 조건의 연신 방법으로 상온 및 고온 연신을 시켜서 통기성 필름을 얻었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

#### 실시에 7

용융지수가 1.0 g/10분 이고, 용융점이 161 °C 인 폴리프로필렌 60 중량% 과 용융지수가 0.5 g/10분 이고, 용융점이 125 °C 인 폴리에틸렌이 40 중량%을 포함한 블렌드를 이축 압출기에서 혼련시킨 후 T-다이가 부착된 일축압출기 및 권취장치를

이용하여 원판 필름을 제조하였다. 이때 적용된 압출온도는 237 °C, draw ratio는 85 이었다.

이렇게 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 온도 120 °C 의 조건에서 1 분동안 아닐링을 하였다.

이 필름을 롤 연신 방법으로 60 °C의 온도에서 원판 필름의 길이에 대하여 55 %의 연신 비율로 1축 연신시켰다.

연신이 끝난 후 아닐링 롤을 이용하여 110 °C의 온도에서 원판 필름의 길이에 대하여 145 % 다시 연신시켰다.

이러한 연신이 끝난 후 150 °C로 고정된 아닐링 롤을 이용하여 장력을 부여한 상태로 원판 필름에 대하여 50 %를 수축시키면서 5 분간 열 고정을 한 후에 냉각하므로써 통기성 필름을 제조하였다.

이렇게 얻은 통기성 필름을 공기중에서 감마( $\gamma$ )선을 조사시켰다. 이때의 조사량은 1.5 Mrad 이었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

#### 비교예 1

실시에 1과 같은 방법으로 원판 필름을 제조하고, 이 원판 필름을 건조 오븐에서 온도 65 °C 의 조건에서 10 분동안 아닐링을 실시하였다. 이 필름을 실시에 1과 같은 조건의 연신 방법으로 상온 및 고온 연신을 시켜서 통기성 필름을 얻었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

#### 비교예 2

실시에 4와 같은 방법으로 원판 필름을 제조하고, 이 원판 필름을 건조 오븐에서 온도 105 °C 의 조건에서 1 분 동안 아닐링을 실시하였다. 이 필름을 실시에 4 와 같은 조건의 연신 방법으로 상온 및 고온 연신을 시켜서 통기성 필름을 얻었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

### 비교예 3

용융지수가 2.0 g/10분 이고, 용융점이 164 °C 인 폴리프로필렌을 T-다이가 부착된 일축압출기 및 권취장치를 이용하여 원판 필름을 제조하였다. 이때 적용된 압출온도는 230 °C, draw ratio는 120 이었다.

이렇게 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 온도 140 °C 의 조건에서 3 분 동안 아닐링을 하였다.

이 필름을 롤 연신 방법으로 50 °C의 온도에서 원판 필름의 길이에 대하여 70 %의 연신 비율로 1축 연신시켰다.

연신이 끝난 후 아닐링 롤을 이용하여 130 °C의 온도에서 원판 필름의 길이에 대하여 140 % 다시 연신시켰다.

이러한 연신이 끝난 후 150 °C로 고정된 아닐링 롤을 이용하여 장력을 부여한 상태로 5 분간 열 고정을 시킨 후 냉각하으로써 통기성 필름을 제조하였다.

이렇게 얻은 통기성 필름을  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  torr 의 진공 상태를 유지시킨 진공조에 투입하고 이온 총으로 아르곤 이온 입자( $Ar^+$ )를 이 필름의 양면에 조사시켜서 표면처리를 하였다. 이때 이온 빔의 에너지는 0.6 keV, 이온 조사량은  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>

이었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

#### 비교예 4

용융지수가 3.0 g/10분 이고, 용융점이 128 °C 인 폴리에틸렌을 T-다이가 부착된 일축압출기 및 권취장치를 이용하여 원판 필름을 제조하였다. 이때 적용된 압출온도는 200 °C, draw ratio는 155 이었다.

이렇게 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 온도 100 °C 의 조건에서 15 분 동안 아닐링을 하였다.

이 필름을 롤 연신 방법으로 0 °C의 온도에서 원판 필름의 길이에 대하여 30 %의 연신 비율로 1축 연신시켰다.

연신이 끝난 후 아닐링 롤을 이용하여 100 °C의 온도에서 원판 필름의 길이에 대하여 170 % 다시 연신시켰다.

이러한 연신이 끝난 후 110 °C로 고정된 아닐링 롤을 이용하여 장력을 부여한 상태로 5 분간 열 고정을 시킨 후 냉각하으로써 통기성 필름을 제조하였다.

이렇게 얻은 통기성 필름을  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  torr 의 진공 상태를 유지시킨 진공조에 투입하고, 필름 주위에 반응성 기체로서 질소( $N_2$ )를 8 ml/min의 조건으로 주입하면서 이온 총으로 아르곤 이온 입자( $Ar^+$ )를 이 필름의 양면에 조사시켜서 표면처리를 하였다. 이때 이온 빔의 에너지는 1.0 keV, 이온 조사량은  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 이었다.

이렇게 수득된 미세 기공 막의 물성은 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구 분		실	실	실	실	실	실	실	비	비	비	비
		시	시	시	시	시	시	시	교	교	교	교
		예	예	예	예	예	예	예	예	예	예	예
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
필름 두께 ( $\mu\text{m}$ )		25	25	25	25	25	25	27	25	25	27	25
기공 크기 ( $\mu\text{m}$ )		0.05	0.04	0.04	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.03	0.07
기 공 율 (%)		39	36	36	41	37	36	38	36	35	40	44
통 기 도 (sec/100cc)		580	670	650	600	750	740	840	660	735	630	490
돌자 강도 (g)		460	455	470	430	410	460	510	410	375	480	310
인장 강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )		1650	1480	1610	1520	1390	1490	1710	1300	1150	1800	1160
인장탄성율 (kgf/cm <sup>2</sup> )		9800	9300	9500	8600	8100	8400	11200	8100	6400	10800	8400
무공화온도 (℃)		142	141	142	134	133	135	136	141	134	165	130
막파단온도 (℃)		176	170	169	164	164	164	172	169	161	168	134
젖음성	EC/DMC비 = 4/6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	△	○
	EC/DMC 비 = 5/5	◎	○	○	◎	○	○	○	×	△	×	△
	EC/DMC 비 = 6/4	○	△	△	◎	△	△	△	×	×	×	×
	EC/DMC	△	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×
						17						

\* ◎ : 젖음성이 아주 좋음; ○ : 젖음성이 우수;

△ : 젖음성이 보통; × : 젖음성이 나쁨

**【발명의 효과】**

본 발명에 의해 제조되는 폴리올레핀 블렌드로부터 제조되는 통기성 필름은 전해액에 대한 젖음성, 돌자강도 및 폐쇄(shut down) 특성이 우수하며, 블렌드에 의해 필름이 성형되므로 보다 격리막의 두께를 감소시킬 수 있다.

또한 이 통기성 필름을 격리막으로 적용한 2 차 전지, 특히 리튬 이온 2차 전지 또는 알카리 2 차 전지는 큰 전류가 외부에서 유입되어도 격리막의 돌자강도, 폐쇄(shut down) 특성 및 melt integrity 가 우수하여 안전하며, 전지 조립시 격리막의 전해액에 대한 젖음성이 우수하여 높은 생산성을 확보할 수 있으며, 격리막의 얇은 막 두께와 높은 기계적 강도에 의해 고밀도 충전이 가능하다.

**【특허청구범위】**

**【청구항 1】**

2 종 이상의 폴리올레핀들을 함유하여 혼련된 혼합 블렌드를 T-다이 압출기를 사용하거나 또는 필름 블로잉하여 필름 성형을 한 후, 성형된 필름을 아닐링하고 연신하여 통기성 필름을 제조하며, 상기 필름에 기공이 생성되기 전 또는 기공이 생성된 후 전리 방사선을 조사하는 표면 처리를 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 통기성 필름.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서,

혼합 블렌드가 10 ℃ 이상의 용융점 차이를 갖는 2 종 이상의 폴리올레핀 혼합물을 포함하는 통기성 필름.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서,

혼합 블렌드가 높은 용융점을 지닌 폴리프로필렌과 낮은 용융점을 지닌 폴리 에틸렌을 1 : 9 ~ 9 : 1 의 중량비로 혼합시킨 혼합물을 포함하는 통기성 필름.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서,

전리 방사선을 조사하는 표면 처리가 필름의 한면 또는 양면에 실시되는 방법인 통기성 필름.

**【청구항 5】**



제 1 항에 있어서,

전리 방사선을 조사하는 표면 처리가 진공 상태하에서 에너지를 가진 이온 입자를 필름에 조사하여 필름의 친수성 및/또는 기계적인 물성을 향상시키는 방법인 통기성 필름.

**【청구항 6】**

제 1 항에 있어서,

전리 방사선을 조사하는 표면처리가 진공 상태하에서 반응성 가스를 불어 넣어 주면서 에너지를 가진 이온 입자를 필름에 조사하므로써 필름의 친수성 및/또는 기계적인 물성을 향상시키는 방법인 통기성 필름.

**【청구항 7】**

제 5 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

이온 입자가 전자, 수소, 산소, 헬륨, 불소, 네온, 아르곤, 크립톤, 공기,  $N_2O$  로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 통기성 필름.

**【청구항 8】**

제 6 항에 있어서,

반응성 가스가 수소, 산소, 질소, 암모니아, 일산화탄소, 이산화탄소, 사불화탄소, 메탄,  $N_2O$  이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 통기성 필름.

**【청구항 9】**

제 1 항에 있어서,

전리 방사선이 이온, 감마선, 플라즈마, 전자선으로 이루어진 군에서 선택되

는 통기성 필름.

【청구항 10】

2 종 이상의 폴리올레핀들을 함유하여 혼련된 혼합 블렌드를 T-다이 압출기를 사용하거나 또는 필름 블로잉하여 필름 성형을 한 후, 성형된 필름을 아닐링하고 연신하여 통기성 필름을 제조하며, 상기 필름에 기공이 생성되기 전 또는 기공이 생성된 후 전리 방사선을 조사하여 표면 처리하는 것을 특징으로 하는 통기성 필름의 제조 방법.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

혼합 블렌드가 10 °C 이상의 용융점 차이를 갖는 2 종 이상의 폴리올레핀 혼합물을 포함하는 통기성 필름의 제조 방법.

【청구항 12】

제 10 항에 있어서,

혼합 블렌드가 높은 용융점을 지닌 폴리프로필렌과 낮은 용융점을 지닌 폴리 에틸렌을 1 : 9 ~ 9 : 1 의 중량비로 혼합시킨 혼합물을 포함하는 통기성 필름의 제조 방법.

【청구항 13】

제 10 항에 있어서,

전리 방사선을 조사하는 표면처리가 필름의 한면 또는 양면에 실시되는 방법인 통기성 필름의 제조 방법.

**【청구항 14】**

제 10 항에 있어서,

전리 방사선을 조사하는 표면처리가 진공 상태에서 이온 입자를 필름에 조사하여 필름의 친수성 및/또는 기계적인 물성을 향상시키는 방법인 통기성 필름의 제조 방법.

**【청구항 15】**

제 10 항에 있어서,

전리 방사선을 조사하는 표면처리가 진공 상태에서 반응성 가스를 불어 넣어 주면서 이온 입자를 필름에 조사함으로써 필름의 친수성 및/또는 기계적인 물성을 향상시키는 방법인 통기성 필름의 제조 방법.

**【청구항 16】**

제 14 항 또는 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

이온 입자가 전자, 수소, 산소, 헬륨, 불소, 네온, 아르곤, 크립톤, 공기,  $N_2O$  로 이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 통기성 필름의 제조 방법.

**【청구항 17】**

제 15 항에 있어서,

반응성 가스가 수소, 산소, 질소, 암모니아, 일산화탄소, 이산화탄소, 사불화탄소, 메탄,  $N_2O$  이루어진 군에서 1 종 이상 선택되는 통기성 필름의 제조 방법.

**【청구항 18】**

제 10 항에 있어서,

전리 방사선이 이온, 감마선, 플라즈마, 전자선으로 이루어진 군에서 선택되는 통기성 필름의 제조 방법.

【청구항 19】

제 10 항의 방법으로 제조된 통기성 필름을 포함하는 리튬 이온 2 차 전지 격리막 또는 알카리 2 차 전지의 격리막.